

University of Groningen

Transmission electron microscopy studies of interfaces in multi-component systems

Mogck, Stefan

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2004

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Mogck, S. (2004). *Transmission electron microscopy studies of interfaces in multi-component systems*. [Thesis fully internal (DIV), Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Grensvlakken tussen een metaal en een oxide spelen een belangrijke rol in het vakgebied van de materiaalkunde. Elektronische componenten (IC of chips), gassensoren, verbrandingsmotoren zijn eclatante voorbeelden daarvan. Een cruciaal aspect van de hechting tussen metalen en oxiden wordt evenwel slecht begrepen. Dit proefschrift concentreert zich op het ontrafelen van de atomaire structuur langs metaal/oxide grensvlakken gedaan met als doel een beter inzicht te krijgen in de eigenschappen.

Metaal/oxide grensvlakken werden onderzocht met hoge resolutie transmissie elektronen microscopie (HR TEM), analytische TEM, in situ experimenten tot op atomaire schaal en ab-initio berekeningen op basis van de zogenaamde Density Functional theorie. HRTEM opnamen werden gecombineerd met analyses van de chemische samenstelling binnen één monolaag aan metaal/oxide grensvlakken. Met behulp van in situ experimenten kon een gedetailleerd beeld van orde-wanorde overgangen op een atomaire schaal aan metaal/oxide grensvlakken worden verkregen. Een computerprogramma is ontwikkeld voor het relateren van HRTEM opnamen aan ladingsoverdracht (ioniciteit) en ladingsherverdeling langs metaaloxide grensvlakken. De grensvlakken zijn gemaakt met interne oxidatie waarbij kleine oxide precipitaten in de metallische matrix werden gefabriceerd. Deze methode levert schone grensvlakken op en maakt transmissie elektronen microscopisch onderzoek goed uitvoerbaar.

In hoofdstuk 3 is de mate van segregatie van In en Ga en de competitie van segregatie tussen In en Ga aan parallelle {111} Cu-MnO grensvlakken aangetoond door gebruik te maken van drie verschillende typen preparaten. De analytische TEM resultaten zijn gecombineerd met HRTEM opnamen om het gedrag van de Ga segregatie te onderzoeken. Met deze nieuwe meetprocedure bleek het mogelijk om de verrijkingen van een fractie van een monolaag aan hetero-fase grensvlakken te bepalen en te onderzoeken aan welke kant van het grensvlak de segregatie optreedt. Deze nieuwe procedure is gebaseerd op

Samenvatting

veronderstelde concentratieprofielen die geconvolueerd worden met een Gaussische functie die de elektronenbundel representeert. Daarna wordt de segregerende solute uitgezet tegen één van de solvents die in overmaat aan één kant van het grensvlak aanwezig is. De experimentele data werden verkregen door EDS metingen uit te voeren met een bundel van de afmeting van een nanometer op een rechtopstaand grensvlak met enkele referentiemetingen aan beide zijden van het grensvlak. De voorgestelde procedure leidt tot de conclusie dat indium de segregatie van gallium naar de *oxide-kant* van het grensvlak effectief blokkeert. Aan de andere kant heeft de aanwezigheid van gallium geen invloed op de segregatie van indium aan de *metaalkant* van het grensvlak. De waarnemingen met analytische TEM bleken werden bevestigd met HRTEM opnamen.

In hoofdstuk 4 zijn in situ verhittingsexperimenten gecombineerd met HRTEM studies aan $\text{Cu}_3\text{Pd-MnO}$ grensvlakken om de mate van orde in Cu_3Pd te bepalen, d.w.z. de structuur van antifase grenzen (APBs) en details van de lang-periodieke superstructuur in Cu_3Pd en aan $\text{Cu}_3\text{Pd-MnO}$ grensvlakken. De methode voor het maken van TEM preparaten bleek een belangrijke rol te spelen bij het observeren en analyseren van APBs en de L_{12} geordende structuur. De techniek van ionenfrozen voor het maken van preparaten vernietigde de APB structuur en beschadigde de L_{12} ordening. De oplossing was het uitvoeren van elektrochemisch polijsten voor het uiteindelijke dunner maken van het preparaat. Een dunne oxidelaag bleef echter achter op het intern geoxideerde materiaal en moest verwijderd worden door middel van zo kort mogelijke ionenfrozen om zo min mogelijk schade aan APB structuur en de ordening aan te brengen. Desalniettemin was in situ verhitting nodig om de schade te herstellen. Donker-veld opnamen bij lage vergroting toonde aan dat de opgeloste zuurstof in de Cu_3Pd matrix na interne oxidatie een aanscherpend effect heeft op de APB structuur en dat Mn in de matrix van het niet-geoxideerde materiaal waarschijnlijk de temperatuur van de orde-wanorde overgang verhoogt. De analyse van HRTEM opnamen van $\text{Cu}_3\text{Pd-MnO}$ grensvlakken in de $\langle 110 \rangle$ en $\langle 112 \rangle$ projectie toonde aan dat de L_{12} ordening bij polaire $\{111\}$ $\text{Cu}_3\text{Pd-MnO}$ grensvlakken geleidelijk verdwijnt bij nadering van het grensvlak. Daarentegen bleek het non-polaire $\{002\}$ $\text{Cu}_3\text{Pd-MnO}$ grensvlak geen invloed op de L_{12} ordening en de APB structuur, zelfs dicht bij het grensvlak, te hebben.

Hoofdstuk 5 rapporteert over experimenten waarin het zinkgehalte in $\text{Ag-Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ gevarieerd wordt en over de grensvlakken tussen deze oxide precipitaten en Ag. Met de toename van het zinkgehalte in $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$

transformeert het oxide van vervormd tetragonal naar kubisch spinel. Deze variatie als functie van x kon verkregen worden door interne oxidatie van Ag-2at.%Mn-4at.%Zn in lucht en het gloeien in vacuüm bij verschillende temperaturen. HRTEM is gebruikt voor het bestuderen van de mispassing en misoriëntatie tussen Ag en $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$. De verschillende mate van mispassing van 10.4% bij Ag- Mn_3O_4 tot 2.4% bij Ag- $\text{Zn}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ kon gevisualiseerd worden door gebruik te maken van een zogenaamd Bragg filter. Dit filter levert een simpele methode om mispassing en misfitdislocaties bij {111} Ag- $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ af te beelden en daarbij dus kwalitatief de interactiesterkte te onderzoeken die aanwezig is over het grensvlak. Het lijnprofiel van het Ag- Mn_3O_4 grensvlak toonde aan dat de grootte van de intensiteitsmodulaties het mogelijk maakt om een onderscheid te maken tussen de Burgers vectoren van het type $1/3\langle 112 \rangle$ en $1/6\langle 112 \rangle$ die aanwezig zijn aan het grensvlak.

Hoofdstuk 6 beschrijft een combinatie van ab-initio berekeningen op basis van de zogenaamde 'Density Functional Theory' (DFT) en HRTEM beeldsimulaties om de invloed van ladingsoverdracht, ladingsverplaatsing en ioniciteit op de dynamische elektronen diffractie en HRTEM beelden te onderzoeken. De ladingdichtheid berekeningen zijn geïncorporeerd in een computercode voor HRTEM beeldsimulaties. Het idee was om de berekende ladingdichtheid maps om te zetten in geprojecteerde potentialen per atoom die het verschil met neutrale atomen representeren en die vervolgens te gebruiken als correctieterm voor de neutrale atoom geprojecteerde potentialen die standaard in HRTEM beeldsimulaties aanwezig zijn. Deze procedure is toegepast op MgO en Ag-MgO in de $\langle 110 \rangle$ projectie. Het Mg getermineerde {111} Ag-MgO grensvlak toonde geen noemenswaardig verschil tussen de standaard en de gecorrigeerde HRTEM beeldsimulaties voor het grensvlak. Het O getermineerde {111} Ag-MgO grensvlak daarentegen toonde aan dat de binding tussen Ag en MgO verantwoordelijk is voor het verschil in contrast aan het grensvlak tussen de standaard en de ab-initio HRTEM beeldsimulaties. Het incorporeren van de ioniciteit van MgO toonde een contrastomkering tussen de gecorrigeerde ab-initio en de conventionele (neutraal atoommodel) HRTEM beeldsimulaties voor relatief grote defocuswaarden. Het huidige werk toont voor het eerst aan dat DFT berekeningen gekoppeld kunnen worden aan HRTEM beeldsimulaties om de structuur en eigenschappen van metaal-oxide grensvlakken te kunnen onderzoeken.